

- флекс нитрида алюминия увеличивался на 21 %, в то время как максимальный рефлекс остаточного алюминия уменьшился на 25 % для образца с содержанием 1,6 моль. % оксида хрома (III) по сравнению с образцом нанопорошка алюминия без добавок.
- Установлено, что при сгорании смесей нанопорошка алюминия с порошком оксида хрома (III) нитриды хрома не обнаружены, как и другие соединения хрома, что объясняется образованием различного вида шпинелей, которые сохраняют структуру оксида алюминия вследствие сходства свойств соединений алюминия и трехвалентного хрома.
 - Согласно полученным экспериментальным результатам, каталитическое действие добавок оксида хрома (III), связано с увеличением скорости окисления смесей и относительного выхода нитрида алюминия в конечных продуктах сгорания, а также с понижением энергии активации при образовании зародыша нитрида хрома как более тугоплавкого в сравнении с нитридом алюминия.
- СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**
- Андреевский Р.А. Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений // Успехи химии. — 1994. — Т. 63. — № 5. — С. 431–448.
 - Тонкая техническая керамика / под ред. Х. Янагида. — М.: Металлургия, 1986. — 279 С.
 - Марчук Г.И., Образцов И.Ф., Седов Л.И. и др. Научные основы прогрессивной техники и технологии. — М.: Машиностроение, 1976. — 376 с.
 - Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Окисление алюминия в ультрадисперсном состоянии на воздухе // Порошковая металлургия. — 1990. — № 9. — С. 32–34.
 - Самсонов Г.В. Нитриды. — Киев: Наукова думка, 1969. — 371 с.
 - Ильин А.П., Толбанова Л.О. Температура начала окисления нанопорошков алюминия, молибдена, вольфрама, порошка хрома и их смесей // Известия Томского политехнического университета. — 2010. — Т. 317. — № 3. — С. 19–24.
 - Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение. — Томск: Изд-во ТГУ, 2005. — 147 с.

Поступила 05.03.2012 г.

УДК 546.3:537.39:544.77.023.523

ОСОБЕННОСТИ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ ЧАСТИЦ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ

А.В. Коршунов

Томский политехнический университет
E-mail: korshunov@tpu.ru

С использованием комплекса методов, включающего растровую и просвечивающую электронную микроскопию, низкотемпературную адсорбцию аргона и динамическое рассеяние света изучен дисперсный состав и морфология частиц электровзрывных порошков металлов Al, Cu, Fe, Ni, Mo, W. Показаны особенности применения методов к образцам с полимодальным распределением частиц по диаметру, уточнена зависимость вида функции распределения по диаметру от плотности металла и условий электрического взрыва. На основании экспериментально установленных морфологических и структурных различий частиц наноразмерного диапазона с диаметром менее 50...80 нм, имеющих преимущественно полиэдрическую форму, и сферических частиц микронного диапазона, а также термодинамических расчетов предложено объяснение процесса формирования частиц различных размеров в условиях электрического взрыва на основе эффекта переохлаждения малых объемов расплавленного металла.

Ключевые слова:

Металлы; электровзрывные порошки; наночастицы; дисперсность, морфология, структура.

Key words:

Metals; powders produced by the method of electric explosion of wires; nanoparticles; dispersivity, morphology, structure.

Введение

Перспективы применения высокодисперсных порошков металлов (субмикронных и нанопорошков) связаны с возможностью их использования в качестве компонентов твердых топлив, при получении функциональных наноструктурированных материалов, в органическом и неорганическом синтезе [1–4]. Получение нанопорошков металлов, как правило, сопряжено с необходимостью высокоэнергетического

воздействия (плазмохимический синтез, лазерная абляция, электроразрядные методы, электрический взрыв проводников и др.) на вещества [2]. Неравновесные условия, в которых происходит формирование наночастиц, способствуют протеканию физико-химических процессов (фазовые переходы, химические реакции) с высокой скоростью при больших градиентах температуры и давления [2] и оказывают влияние на структуру частиц и свойства порошков.

Метод электрического взрыва проводников (ЭВП) в различных средах (газообразных, конденсированных) позволяет получать порошки металлов, сплавов и химических соединений (оксидов, карбидов, нитридов и др.) [2–6]. Известно, что дисперсность электровзрывных порошков в основном определяется отношением величины введенной в проводник энергии к энергии сублимации металла E/E_c , скоростью ввода энергии, плотностью окружающей среды и характеристиками металла [5–12]. Предложен ряд подходов к объяснению механизма формирования продуктов ЭВП, в соответствии с которыми образование частиц в условиях электрического взрыва может протекать путем испарения с поверхности перегретой жидкости, конденсации пара в паро-жидкостной системе, диспергирования капель расплавленного металла, слияния кластеров с образованием более крупных частиц [2, 6, 7].

Анализ работ по ЭВП [5–7, 10, 11] показал, что в качестве основной характеристики дисперсности электровзрывных металлических порошков использованы величины среднечислового или среднеповерхностного диаметра d_{cp} частиц, которые были определены при помощи методов просвечивающей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции газов. На основе установления соответствия электрических параметров ЭВП и величин d_{cp} предложен ряд корреляционных зависимостей, позволяющих прогнозировать изменение размеров частиц при изменении E/E_c [5, 7].

Вместе с тем очевидно, что в случае полимодального распределения частиц по размерам [13] указанные усредненные характеристики дисперсности порошков не соответствуют соотношению числа (массы) частиц различных размерных диапазонов. Действительно, высокая погрешность определения вида функции распределения частиц по данным электронной микроскопии зачастую обусловлена как статистически малым числом измерений, так и особенностями пробоподготовки в этом методе. При этом присутствие частиц микронного диапазона в образцах практически не учитывается. Адсорбционные методы не позволяют охарактеризовать дисперсный состав порошков с широким полимодальным распределением частиц. Как следствие, использование величин d_{cp} приводит к существенному понижению прогностической ценности расчетных данных, а также к несоответствию расчетных и экспериментальных результатов.

Анализ литературных данных показал, что результаты определения дисперсного состава электровзрывных порошков металлов, полученные разными авторами, зачастую несопоставимы, особенности морфологии и структуры частиц различного размерного диапазона систематически не исследованы. В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение дисперсного состава и морфологии частиц электровзрывных порошков металлов.

Материалы и методы исследования

В работе использованы электровзрывные порошки (ЭП) металлов (Al, Cu, Fe, Ni, Mo, W), полученные при помощи ЭВП в среде аргона при различных напряжениях ($U_0=14...30$ кВ) и при избыточном давлении газа 0,15...0,5 МПа. Детальное описание оптимальных условий ЭВП для получения ЭП металлов приведено в [5–8, 10]. Исследованные образцы порошков были получены с использованием оборудования ряда лабораторий Института физики высоких технологий (НИИ высоких напряжений) Томского политехнического университета, ООО «Передовые порошковые технологии» (г. Томск) и имели различный срок хранения (от 1 мес. до 8 лет). С целью предотвращения спекания и окисления ЭП хранили в среде гексана, либо подвергали пассивированию путем формирования на поверхности металлических частиц оксидной оболочки при низких парциальных давлениях кислорода.

Дисперсный состав образцов и морфологию частиц изучали при помощи методов растровой (РЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии (JSM-5500, JEOL JEM-3010). В методе РЭМ на поверхность образцов напыляли платину. При подготовке образцов для ПЭМ навеску ЭП диспергировали в пропанол, затем каплю полученного золя с массовой долей частиц 0,03...0,05 % переносили на углеродную подложку и высушивали. Площадь удельной поверхности ЭП определяли с использованием метода низкотемпературной адсорбции аргона (метод БЭТ). Числовое распределение частиц по диаметру определяли при помощи метода динамического рассеяния света (ДРС, Nanosizer ZS с He-Ne лазером, $\lambda=632,8$ нм) при 25 °С в дисперсионных средах с различной вязкостью (вода, пропанол, этиленгликоль; динамическая вязкость равна $1,02 \cdot 10^{-3}$, $2,23 \cdot 10^{-3}$ и $19,9 \cdot 10^{-3}$ Па·с [14], соответственно) после предварительной обработки золь ультразвуком. Продолжительность анализа не превышала 2...3 мин.

Результаты и их обсуждение

Исследованные в работе образцы ЭП металлов Al, Cu, Fe, Ni, Mo, W представляют собой агрегированные полидисперсные системы с широким диапазоном распределения частиц по диаметру. В зависимости от типа металла и условий ЭВП вид функции распределения и соотношение фракций частиц в порошках изменяется (рис. 1). По виду функции распределения и ее зависимости от величины U_0 (при прочих равных условиях ЭВП) исследованные ЭП металлов могут быть разделены на две группы. К первой группе следует отнести ЭП Al и Cu, для которых применение совокупности методов позволяет установить определенную зависимость вида функции распределения частиц от величины U_0 , ко второй — остальные исследованные в работе ЭП.

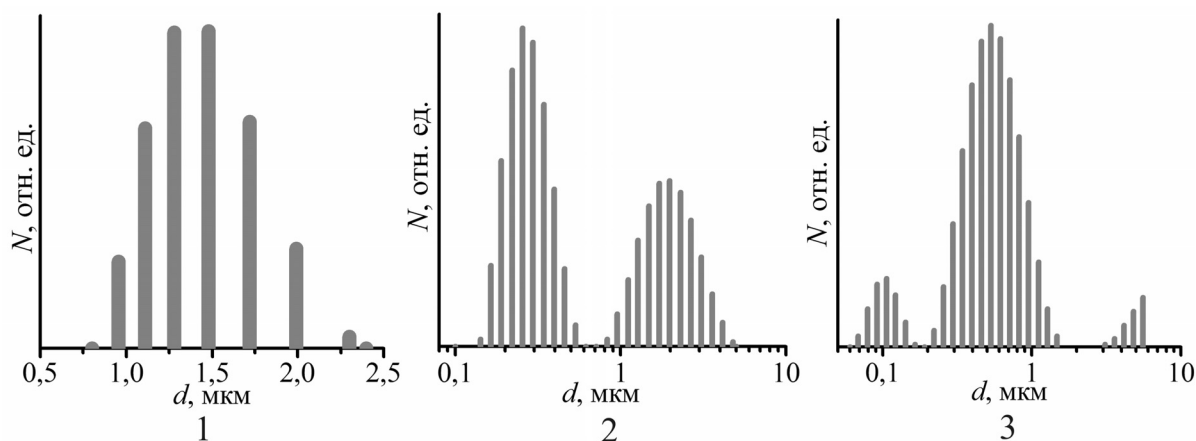


Рис. 1. Гистограммы числового распределения частиц взрывных порошков металлов по диаметру по данным метода динамического рассеяния света в среде этиленгликоля: 1) Fe ($U_0=19$ кВ); 2) Cu ($U_0=30$ кВ); 3) W ($U_0=22$ кВ)

Для ЭП Al величина $S_{уд}$ относительно монотонно изменяется в интервале $\sim 7...12$ м²/г при увеличении U_0 от 18 до 30 кВ. В соответствии с данными РЭМ и ПЭМ диаметр частиц ЭП Al принимает значения в среднем от 40 нм до 3 мкм, единичные крупные частицы могут достигать 10...20 мкм. Среднечисловой максимум при понижении U_0 от 30 до 18 кВ возрастает в интервале $d_{ср} \approx 90...250$ нм. Из данных метода ДРС для образца ЭП Al с $S_{уд}=12$ м²/г следует, что масса микронной фракции частиц (1...3 мкм), число которых $N \approx 2$ % от общего числа частиц, превышает массу фракции с $d < 1$ мкм в 2 раза и составляет ~ 68 мас. % от общей массы образца. Масса фракции с $0,5 \leq d < 1$ мкм ($N \approx 11$ %) составляет 25 мас. %, масса фракции с $d < 0,5$ мкм ($N \approx 87$ %) – 7 мас. %. Таким образом, хотя число субмикронных частиц в ЭП достигает ~ 98 %, основная масса порошка заключена в частицах микронного диапазона, составляющих единицы процентов от суммарного числа частиц.

Для ЭП Cu свойственно изменение вида распределения с мономодального при $U_0=18...24$ кВ на бимодальное при более высоких напряжениях взрыва, что позволяет объяснить немонотонность изменения $S_{уд}$ в интервале $\sim 5...10$ м²/г при изменении U_0 . Порошки, полученные при низких значениях E/E_c , характеризуются широким распределением по размерам в интервале $d \approx 100...2000$ нм, при этом с уменьшением величины U_0 значения среднечисловых максимумов, согласно данным метода ДРС, изменяются в интервале 400...980 нм. В ЭП Cu с бимодальным распределением (рис. 1) содержание частиц наноразмерного диапазона возрастает, но доля и диаметр частиц крупной фракции также увеличиваются. Для образца ЭП Cu, полученного при $U_0=30$ кВ, максимумы распределения соответствуют субмикронной ($d_{max,1}=290$ нм) и микронной ($d_{max,2}=2$ мкм) фракциям, тогда как среднечисловой максимум $d_{ср}$ составляет 405 нм.

Анализ интегральных величин содержания числа частиц в составе двух фракций (рис. 1) показал, что число частиц Cu субмикронного диапазона

превышает суммарное число микронных частиц в $\sim 1,5$ раза. Вместе с тем, массовая доля частиц микронной фракции в ~ 310 раз превышает суммарную массу субмикронных частиц, из чего следует, что величина $d_{ср}$ не коррелирует ни с одной из фракций исследуемого образца. Таким образом, применение метода ДРС с использованием вязких дисперсионных сред позволяет установить существенное отклонение вида распределения ЭП Cu от данных, полученных с использованием ПЭМ и БЭТ. Повышенное содержание частиц Cu микронного диапазона подтверждается результатами РЭМ, полученными при низком разрешении.

В отличие от ЭП Al и Cu определение дисперсности взрывных порошков Fe и Ni в дисперсионных средах приводит к плохо воспроизводимым результатам. Согласно результатам ДРС в среде с высокой вязкостью (этиленгликоль) ЭП Fe и Ni характеризуются узким интервалом распределения частиц с высокими значениями $d_{ср}$ (рис. 1). Данные ПЭМ позволяют уточнить нижний предел диаметра частиц, составляющий 30...40 нм (рис. 2). Основным фактором, влияющим на результаты определения дисперсного состава ЭП Fe и Ni в жидких средах, является пониженная агрегативная устойчивость взвесей порошков этих металлов, которая может быть обусловлена остаточной намагниченностью частиц. Действительно, анализ микрофотографий, полученных при помощи РЭМ и ПЭМ показывает, что частицы нанодисперсной фракции находятся преимущественно в составе агрегатов с микронными частицами, не разрушающихся в процессе подготовки образцов к анализу (рис. 2). Из приведенных результатов следует, что существующие методики изучения распределения по размерам частиц высокодисперсных порошков, обладающих ферромагнитными свойствами, не позволяют с высокой точностью определить функцию распределения и требуют дальнейшего совершенствования.

Особенностью дисперсного состава ЭП тугоплавких металлов Mo и W является тримодальное

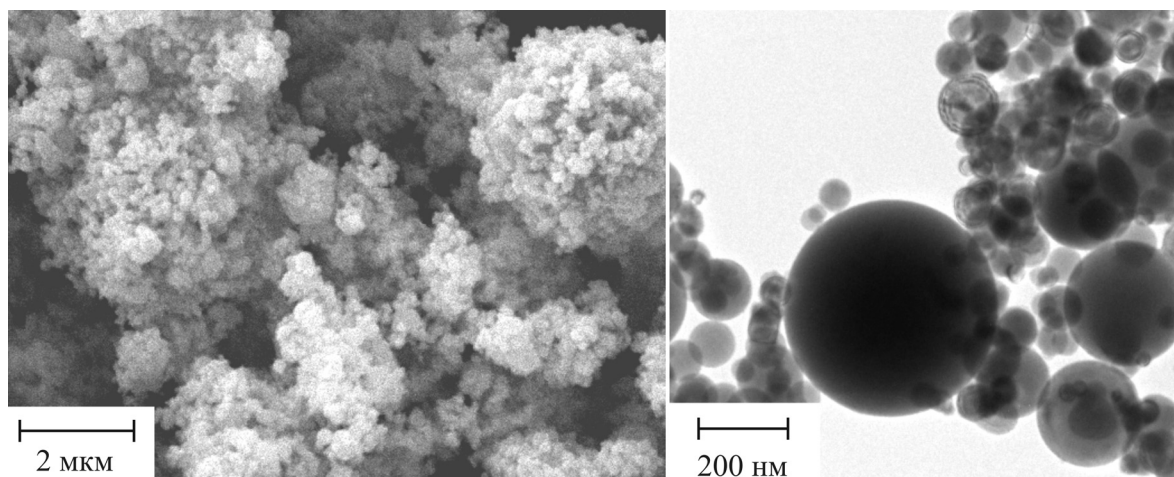


Рис. 2. Микрофотографии электровзрывного порошка железа, полученные с использованием методов растровой (1) и просвечивающей (2) электронной микроскопии

распределение (рис. 1, 3), соотношение между фракциями частиц, согласно данным метода ДРС, практически не зависит от условий ЭВП и природы металла. Необходимо отметить, что для ЭП Мо и W характерны наиболее мелкие частицы нанодисперсного диапазона с $d \approx 20$ нм по сравнению с ЭП других металлов. Вид функции распределения частиц в значительной степени зависит от характеристик дисперсионной среды (рис. 3): для одного и того же образца среднечисловой максимум распределения при использовании воды смещен в направлении существенного увеличения доли наноразмерных частиц, тогда как распределение в среде с более высокой вязкостью характеризуется возрастанием доли частиц субмикронного диапазона.

Результаты расчета массового распределения частиц ЭП показали, что для металлов с высокой плотностью несоответствие между величинами d_{cp} , найденными по данным БЭТ и ПЭМ, и действительным распределением частиц по числу и по

массе существенно возрастает. Основная масса вещества в электровзрывных порошках W с типичным для ЭП тугоплавких металлов тримодальным числовым распределением ($d_{cp} = 430$ нм) приходится на частицы микронных размеров (рис. 3): массовые доли частиц нанодисперсной ($d_{max,1} = 100$ нм, $N = 9,5\%$), субмикронной ($d_{max,2} = 530$ нм, $N = 86\%$) и микронной ($d_{max,3} = 5,5$ мкм, $N = 4,3\%$) фракций составляют 0,002, 4,998 и 95,0 %, соответственно. Следовательно, закономерности протекания физико-химических процессов при использовании исходных полидисперсных образцов тяжелых металлов, а также их структурные характеристики будут определяться частицами микронного диапазона. Из анализа данных о дисперсном составе ЭП следует, что среди изученных образцов к нанопорошкам при определенных допущениях могут быть отнесены только ЭП Al.

В большинстве работ по получению и исследованию ЭП металлов частицы порошков характеризуют как сферические с гладкой поверхностью

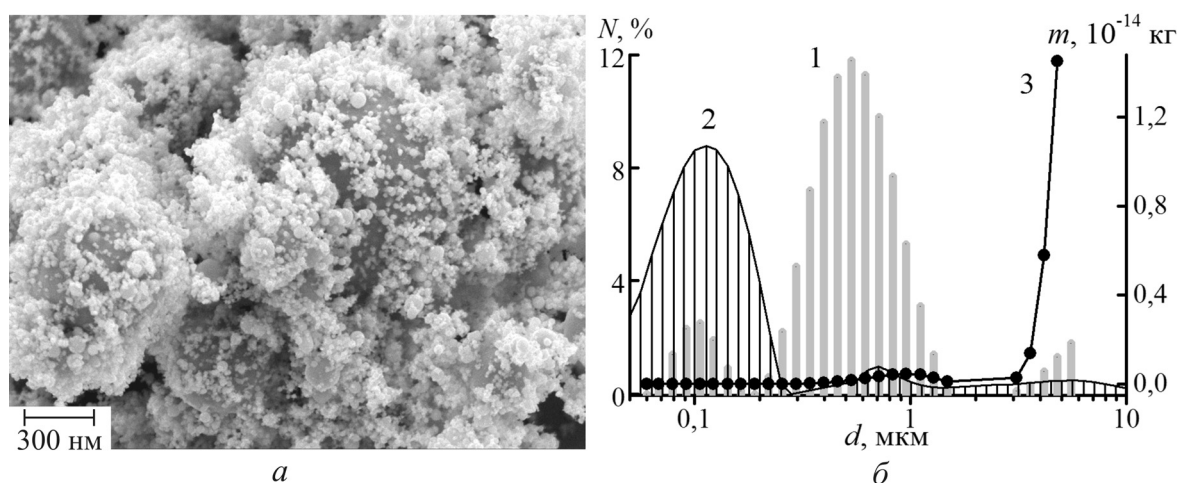


Рис. 3. Микрофотография электровзрывного порошка W ($U_0 = 22$ кВ) (а) и графики функций распределения (б) частиц: 1) по числу, метод динамического рассеяния света в среде этиленгликоля; 2) по числу, метод динамического рассеяния света в среде воды; 3) по массе

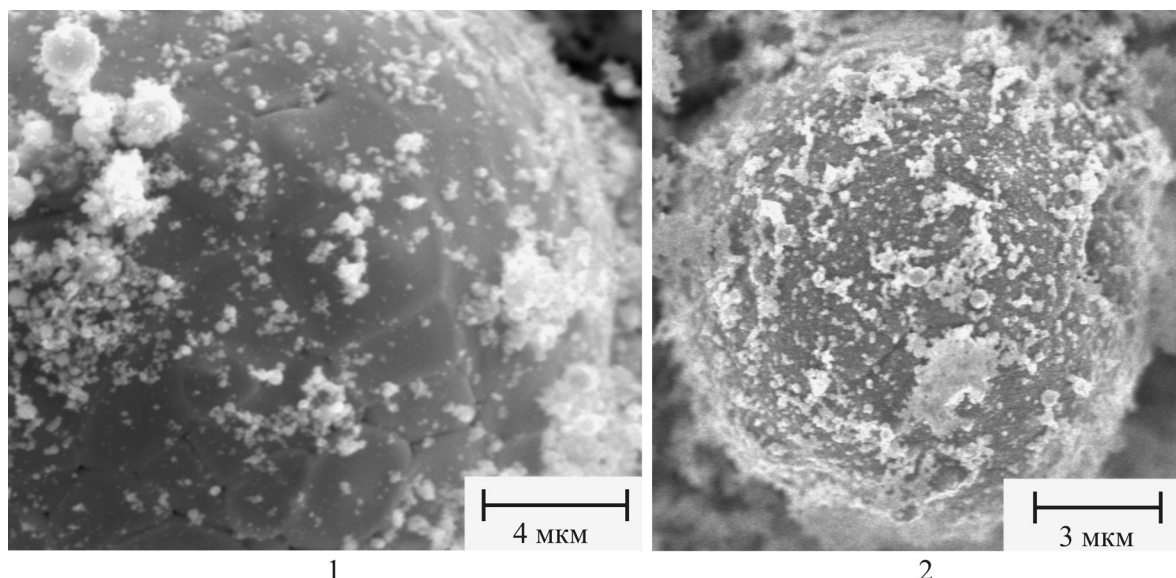


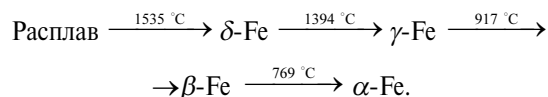
Рис. 4. Микрофотографии частиц микронного диапазона электровзрывных порошков: 1) Mo; 2) Cu

[5–12]. Вместе с тем, исследования с применением метода ПЭМ высокого разрешения показали, что для частиц микронного и нанодисперсного диапазонов характерны морфологические и структурные различия. Диаметр единичных наиболее крупных частиц ЭП может достигать 5...20 мкм, на их поверхности наблюдаются каверны и трещины (рис. 4).

Присутствие дефектов такого рода свидетельствует о протекании процесса затвердевания капель расплавленного металла с формированием на начальном этапе твердого поверхностного слоя (корки). Полная кристаллизация сопровождается существенным уменьшением объема частиц (например, до 12 об. % для Ni) по отношению к первоначальному объему капель жидкого металла (усадка), приводящим к растрескиванию частиц, и как следствие, к неоднородному распределению областей с напряженной структурой в объеме частиц. Кроме того, микронные частицы в ряде случаев могут иметь явно выраженную кристаллитную структуру с межкристаллитными границами значительной протяженности (рис. 4).

Формирование субмикронных частиц металлов с $100 < d < 1000$ нм в ходе охлаждения жидкой фазы также сопровождается образованием дефектов структуры, обусловленных изменением объема при фазовом переходе. Данные ПЭМ свидетельствуют о неоднородности профиля как поверхностного оксидного слоя, так и металлического ядра наночастиц (рис. 5). Из рисунка следует, что граница металл/оксидная оболочка не является гладкой, поверхность металлического ядра представлена многочисленными выступами и бороздами, перепады которых по высоте могут достигать 1...2 нм, а также трещинами, ширина которых может составлять 3...5 нм, а длина — достигать величины диаметра частицы (рис. 5).

Следует отметить особенности протекания процесса затвердевания частиц Fe при охлаждении продуктов ЭВП. Известно, что для Fe характерно изменение объема не только при переходе «жидкость—твердое», но и при фазовых превращениях в кристаллическом состоянии. При охлаждении ниже температуры кристаллизации, в отличие от большинства других металлов, Fe претерпевает несколько последовательных полиморфных переходов, сопровождающихся изменением типа решетки [14]:



В ходе этих превращений молярный объем V_M металла при охлаждении от температуры 1538 °C (вблизи точки кристаллизации) до стандартной $T=298$ К уменьшается в соответствии с приведенной последовательностью фаз: 7,97; 7,56; 7,38; 7,30; 7,12 см³/моль (суммарная величина $\Delta V_M \approx 11$ %). Очевидно, что изменение типа упаковки кристаллических фаз от плотной (ОЦК для δ -Fe) на наименее плотную (ГЦК для γ -Fe) и вновь на плотную, сопровождающееся уменьшением объема частицы, приводит к появлению областей с напряженной структурой металла и далее к зарождению и росту трещин.

Отличительным признаком морфологии частиц нанодисперсной фракции (условный диаметр $d_{\text{уд}} < (50...80)$ нм в зависимости от природы металла) является отклонение их формы от сферической и приближение к форме многогранников (кубооктаэдры), рис. 6. Такая форма наночастиц свидетельствует о формировании их из наиболее мелких капель расплавленного металла при условии сопоставимости скорости процессов кристаллизации и роста зародышей. Действительно, для малого

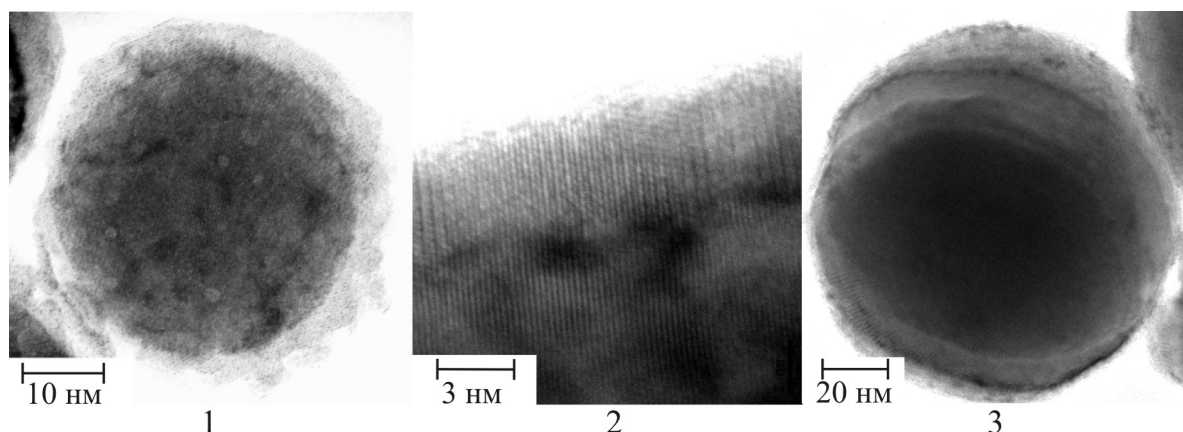


Рис. 5. Микрофотографии наночастиц Fe (1, 2) и Ni (3)

объема расплава вероятность образования нескольких зародышей мала и частица в форме правильного многогранника может сформироваться в случае образования и роста одного зародыша.

При образовании нескольких зародышей в объеме капли расплава их последующий рост приводит к формированию двойников, при этом форма частиц также будет отклоняться от сферической. В процессе кристаллизации относительно крупных капель расплавленного металла ($d > 100$ нм, рис. 2, 3, 5) объем жидкости достаточен для одновременного возникновения статистически значимого числа зародышей, взаимное ограничение роста которых способствует образованию частиц сферической формы. Кроме стерического фактора морфология частиц данного размерного

диапазона свидетельствует о том, что скорость затвердевания металла в условиях ЭВП превышала скорость роста зародышей.

Из проведенного анализа следует, что причиной наблюдаемых морфологических особенностей частиц ЭП различного размерного диапазона может являться различное соотношение скорости кристаллизации и роста зародышей определенного критического радиуса, зависящее от температурных условий процесса. Для малых объемов жидких металлов существенно возрастает вероятность проявления эффекта переохлаждения, заключающегося в сохранении жидкофазного состояния наиболее мелких капель расплавленного металла до температур ниже температуры кристаллизации массивного металла. Оценку размерной зависимости

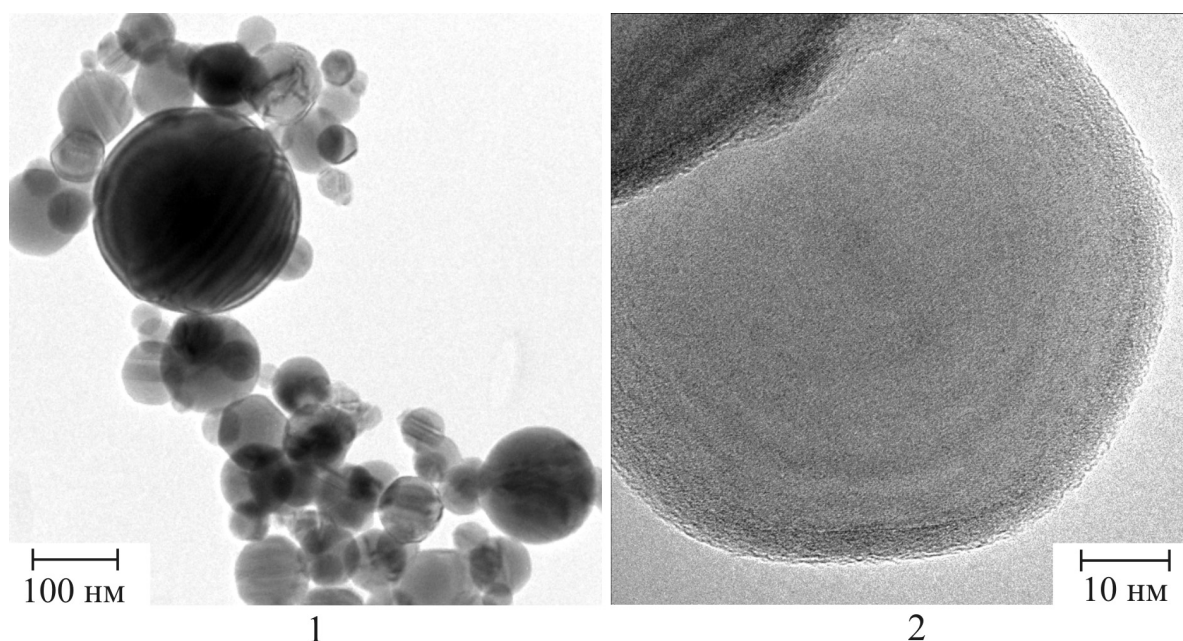


Рис. 6. Микрофотографии частиц нанодисперсной фракции электровзрывных порошков: 1) Ni; 2) Al

степени переохлаждения ΔT жидких капель металлов проводили с использованием уравнения для фазового перехода в рамках теории гомогенного зародышеобразования [14, 15]:

$$\Delta T = \frac{2MT_{\text{пл}}\gamma}{\rho\Delta H_{\text{пл}}r},$$

где M – молярная масса, кг/моль; $T_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{пл}}$ – температура (К) и энтальпия плавления (Дж/моль) массивного металла, соответственно; γ – поверхностное натяжение при $T_{\text{пл}}$ на границе жидкий/кристаллический металл, Н/м; ρ – плотность кристаллического металла, кг/м³; r – критический радиус, м.

Результаты расчетов показали (рис. 7), что большие величины степени переохлаждения малых объемов жидких металлов могут быть достигнуты при значениях критического радиуса менее 30...40 нм, что согласуется с данными электронной микроскопии по морфологии частиц такого размерного диапазона. Следовательно, в условиях ЭВП скорость перехода наноразмерных капель расплава в твердое состояние определяется влиянием степени переохлаждения на частоту зародышеобразования и скорость роста зародышей.

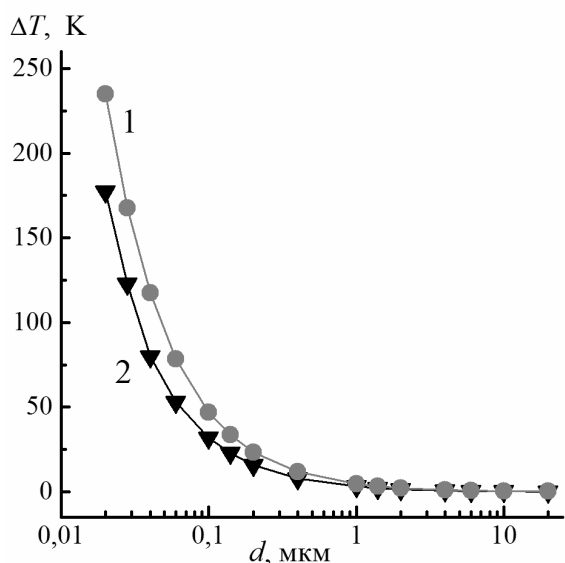


Рис. 7. Расчетная зависимость величины переохлаждения малых объемов жидкого металла ниже температуры кристаллизации массивного металла от диаметра капли: 1) Cu; 2) Al

При больших ΔT , обусловленных проявлением размерного фактора, происходит относительная стабилизация жидкофазного состояния, сопровождающаяся резким понижением частоты зародышеобразования [16]. В этих условиях формирование наиболее мелких частиц ЭП протекает при относительно низкой скорости роста зародышей и способствует образованию полиэдрических частиц. Данный процесс также зависит от соотношения скоростей охлаждения и выделения скрытой

теплоты кристаллизации. Увеличение диаметра капли до субмикронного и микронного диапазона приводит к существенному понижению величины ΔT при возрастании частоты зародышеобразования на несколько порядков [16]. При этом в объеме частиц происходит формирование большого числа зародышей, взаимное ограничение роста которых приводит к образованию сферических частиц.

Нужно отметить, что полученные данные по морфологии и структуре частиц ЭП нанодисперсного и микронного диапазона не позволяют сделать однозначного заключения об участии газобразной фазы металла при формировании частиц путем конденсации, а также о росте крупных частиц за счет слияния мелких. По всей видимости, при большой скорости охлаждения расширяющихся продуктов ЭВП влиянием процессов коагуляции или коалесценции на рост частиц можно пренебречь, формирование определенного дисперсного состава порошков происходит преимущественно в момент взрыва и определяется его условиями. Паровая фаза в составе продуктов ЭВП, вероятно, подвергается полному окислению, либо осаждается на поверхности элементов установок ЭВП, что обуславливает снижение выхода электровзрывных порошков по отношению к расчетным значениям.

Выводы

1. На основании результатов изучения дисперсного состава электровзрывных порошков Al, Cu, Fe, Ni, Mo, W показано, что в случае полимодального распределения частиц порошков по диаметру величины среднего (среднеповерхностного) диаметра, вычисленные по данным адсорбционных измерений или электронной микроскопии, не позволяют определить массовое соотношение фракций в полидисперсных образцах. Показано, что при увеличении плотности металлов от Al к W минимальная массовая доля частиц с диаметром более 1 мкм в образцах порошков возрастает от ~68 до 95 %.
2. Установлено существование порогового значения диаметра (50...80 нм), ниже которого наночастицы металлов, формирующиеся в условиях электрического взрыва, имеют равновесную полиэдрическую форму. С использованием термодинамических расчетов показано, что затвердевание наноразмерных капель жидких металлов сопровождается значительным переохлаждением, которое в сочетании с низкой скоростью зародышеобразования приводит к кристаллизации частиц в форме многогранников. При больших значениях диаметра происходит формирование сферических частиц с высокой степенью дефектности структуры за счет несоответствия объемов исходной жидкой и конечной кристаллической фаз.

Автор признателен проф. А.П. Ильину за ценные замечания и рекомендации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Громов А.А., Хабас Т.А., Ильин А.П. и др. Горение нанопорошков металлов. — Томск: Дельтаплан, 2008. — 382 с.
2. Булгаков А.В., Булгакова Н.М., Бураков И.М. и др. Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество. — Новосибирск: ИТ СО РАН, 2009. — 462 с.
3. Ivanov Yu.F., Osmonoliev M.N., Sedoi V.S., et al. Productions of ultra-fine powders and their use in high energetic compositions // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. — 2003. — V. 28. — № 6. — P. 319–333.
4. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 2005. — 148 с.
5. Яворовский Н.А. Электрический взрыв проводников — метод получения ультрадисперсных порошков: дис. ... канд. техн. наук. — Томск, 1982. — 127 с.
6. Лернер М.И. Электровзрывные нанопорошки неорганических материалов: технология производства, характеристики, области применения: дис. ... д-ра техн. наук. — Томск, 2007. — 325 с.
7. Котов Ю.А. Электрический взрыв проволоки — метод получения слабоагрегированных порошков // *Российские нанотехнологии*. — 2009. — Т. 4. — № 1–2. — С. 40–49.
8. Давыдович В.И. Разработка технологического процесса и оборудования для электровзрывного получения порошков металлов с низкой электропроводностью: автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Томск, 1987. — 24 с.
9. Гаврилов В.Н., Литвинов Е.А. Численное прогнозирование размера частиц, получаемых при ЭВП // *Письма в ЖТФ*. — 1993. — Т. 19. — № 2. — С. 18–23.
10. Лернер М.И., Давыдович В.И., Сваровская Н.В., Домашенко В.В. Зависимость дисперсных характеристик нанопорошков металлов от условий электрического взрыва проводников // *Нанотехника*. — 2009. — Т. 17. — № 1. — С. 57–61.
11. Sedoi V.S., Valevich V.V. Production of highly dispersed metal powders by electrical explosion in reduced-pressure nitrogen // *Tech. Phys. Lett.* — 1999. — V. 25. — № 7. — P. 584–585.
12. Ильин А.П., Тихонов Д.В. Диссипация энергии и диспергирование металлов в условиях электрического взрыва проводников // *Физика и химия обработки материалов*. — 2002. — № 6. — С. 60–62.
13. Kwon Y.-S., Jung Y.-H., Yavorovsky N.A., Ilyin A.P., et al. Ultra-fine powder by wire explosion method // *Scripta mater.* — 2001. — V. 44. — № 8/9. — P. 2247–2251.
14. Физические величины: Справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.
15. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и металловедение. — М.: Металлургия, 1973. — 496 с.
16. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. — М.: Наука, 1984. — 232 с.

Поступила 27.02.2012 г.

УДК 546.3:537.39:544.778.4:539.26:537.533.35

РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ СТРУКТУРЫ ЧАСТИЦ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ

А.В. Коршунов

Томский политехнический университет
E-mail: korshunov@tpu.ru

С использованием методов рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения исследована структура оксидной оболочки и металлического ядра частиц электровзрывных порошков металлов Al, Cu, Fe, Ni, Mo, W. Проанализировано влияние состояния оксидной оболочки и ее фазового состава на защитную функцию по отношению к окислению частиц металлов при хранении. Показано, что в случае больших значений соотношения молярных объемов поверхностного кристаллического оксида и металла оксидная оболочка не образует сплошного контакта с металлом и не предотвращает полного окисления частиц наноразмерного диапазона. Установлено, что параметр элементарной ячейки частиц металлов с диаметром 20 нм и более не является размерно-зависимой величиной и в пределах погрешности измерений принимает значения, свойственные металлам в массивном состоянии. Показано, что размерная зависимость проявляется в особенностях дефектности структуры частиц различного размерного диапазона, предложено объяснение наблюдаемой зависимости, учитывающее различие температурных условий формирования частиц порошков.

Ключевые слова:

Металлы, электровзрывные порошки, наночастицы, структура, рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия высокого разрешения.

Key words:

Metals, powders produced by the method of electric explosion of wires, nanoparticles, crystal structure, X-ray diffraction, high-resolution transmission electron microscopy.

Введение

В настоящее время накоплен значительный объем экспериментальных данных, свидетельствующих об изменении электрофизических, магнитных, оптических, физико-химических свойств

частиц и тонких пленок металлов при уменьшении их характерных размеров до нескольких десятков нанометров и менее [1]. Одной из причин размерной зависимости свойств наночастиц считают увеличение отношения доли атомов на их поверхно-